

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



(9)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 678 489 A1**

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **94106040.2**

Int. Cl.<sup>8</sup>: **C04B 35/111, C04B 35/64**

Anmeldetag: **19.04.94**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**25.10.95 Patentblatt 95/43**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT  
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V.**  
Leonrodstrasse 54  
D-80636 München (DE)

Erfinder: **Krell, Andreas, Dr.**  
Altkaltz 7  
D-01217 Dresden (DE)  
Erfinder: **Blank, Paul, Dr.**  
Bernhardstrasse 86  
D-01187 Dresden (DE)

Vertreter: **Glawe, Delfs, Moll & Partner**  
Patentanwälte  
Rothenbaumchaussee 58  
D-20148 Hamburg (DE)

**Alumina-Sinterprodukt und Verfahren zu seiner Herstellung.**

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Keramik und betrifft ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterprodukt und ein Verfahren zu seiner Herstellung, das z.B. als Humanimplantat zur Anwendung kommen kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, hochgradig defektarme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterprodukte mit hoher Härte anzugeben und herzustellen. Die Aufgabe wird gelöst durch ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterprodukt mit 95 bis 100 Vol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und einer Vickers-Kleinlast-Härte  $\geq 2000$  bei einer Prüflast von  $10 \text{ N} \leq \text{Prüflast} \leq 100 \text{ N}$  (HV1 bis HV10), das ein Gefüge mit einer mittleren Korngröße von  $\leq 1,5 \mu\text{m}$ , mit einer relativen Sinterdichte von  $\rho \geq 98,5 \%$  und mit Inhomogenitäten mit einer Häufigkeit von  $< 5 \times 10^{-10} \text{ m}^{-2}$  aufweist. Weiterhin wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterproduktes, indem aus Ausgangsstoffen ein zunächst ungesintertes äußerst homogenes Vorprodukt mit einer relativen Dichte von  $\rho \geq 55 \%$  hergestellt wird, das anschließend getrocknet und gesintert wird.

EP 0 678 489 A1

## EP 0 678 489 A1

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Keramik und betrifft ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterprodukt und ein Verfahren zu seiner Herstellung, das z.B. als Humanimplantat, als Verschleißprodukt, als Schneidwerkzeug oder als Schleifmittel zur Anwendung kommen kann.

Die intensiven Bemühungen der letzten Jahre zur Herstellung monolithischer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik mit einer Gefügekorngröße unter  $2\text{ }\mu\text{m}$  und verbesserten mechanischen Eigenschaften erfolgten im wesentlichen auf zwei Wegen:

- Einsatz von möglichst feinkörnigen Submikrometer- bzw. Nanometer-Pulvern.
- Zusatz von Substanzen zur Senkung der Dichtsinter Temperatur.

Als Ausgangssubstanzen werden neben sehr feinkörnigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern auch hochdisperse Übergangstonerden und Al-Oxidhydroxide eingesetzt, letztere generell in Kombination mit die  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bildung fördernden Keimbildnern.

Die sehr feinkörnigen Ausgangssubstanzen haben zwar die erwünschte hohe Sinteraktivität, bringen aber wegen ihres schlechten Verdichtungsverhaltens gleichzeitig erhebliche Probleme bei der Formgebung mit sich.

Das bisher überwiegend angewandte kostengünstige uniaxiale Trockenpressen führt zu unzureichender Gründichte bzw. Dichteinhomogenitäten im Formkörper und bei der Sinterung zu festigkeitsmindernden Defekten.

Aus den genannten Gründen werden andere Formgebungsverfahren, wie kalisostatisches Pressen, Strangziehen, Druck- bzw. Zentrifugalschlickerguß oder Gelcasting angewandt.

Mittels Strangpressens von keramischen Massen aus Submikrometerpulvern und Sinterung bei  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gefügekorngröße von  $0,8\text{ }\mu\text{m}$  und eine Härte  $\text{HV}_{20} = 1920$  erzielt (Riedel, G. u.a., Silicates Industriels (1989) 1/2, 29-35).

Bei sehr feinkörnigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern wird auch der Schlickerguß eingesetzt (Yeh u. Sacks, J. Am. Ceram. Soc. 71(1988), S.841-844), meist in Kombination mit der Druckfiltration (Lange u. Miller, Bull. Am. Ceram. Soc. 66(1987), S.1498-1504) oder einer Vakuum-Druckfiltration (Mizuta u.a., J. Am. Ceram. Soc. 75(1992), S.469-473).

Bei der Verarbeitung kolloidal-disperser Al-Oxidhydroxide oder von Übergangstonerden werden bevorzugt die Sol-Gel-Technik bzw. Gelcasting angewandt. Der Verdichtungsprozeß bei der Sinterung läßt sich durch den Zusatz von Keimen (vorzugsweise  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) fördern (Kumagai u. Messing, J. Am. Ceram. Soc. 67(1984), S.C230). Ein besonderes Problem der über Sol-Gel-Technik hergestellten Formkörper besteht aber in deren starker Rißanfälligkeit beim Trocknen und Sintern, so daß es äußerst schwierig ist, rißfreie Formkörper im cm-Maßstab und größer herzustellen; selbst mittels Sol-Gel-Technologie erzeugte und gesinterte Schleifkörner einer Größe von nur  $0,1 - 1\text{ mm}$  enthalten oft Defekte, z.B. in Form von  $0,5 - 50\text{ }\mu\text{m}$  großen porösen Gefügebereichen.

Sevinctav u.a. (3.th. Euro-Ceramics, Vol.1, 1993, S.687-690) nehmen die Formgebung von mit  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  versetztem Böhmit über eine sehr zeitaufwendige Druckfiltration (Filtrationsdauer 12h) vor und erhalten bei einer Sinter Temperatur von  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  rißfreie Scheiben von ca.  $2\text{ cm}$  Durchmesser und  $> 99\%$  der theoretischen Dichte sowie einer mittleren Gefügekorngröße von  $2\text{ }\mu\text{m}$ , ohne jedoch Angaben zur Härte und Festigkeit zu machen.

Heißpressen und heißisostatisches Nachverdichten gesintertester feinstkörniger  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{AlOOH}$ -Pulver bringt meist ein sehr starkes Kornwachstum mit sich (Mizuta u.a., J. Am. Ceram. Soc. 75(1992), S.469-473), so daß Gefüge mit Korngrößen  $> 2\text{ }\mu\text{m}$  entstehen, was die Erzielung einer hohen Härte verhindert.

Die Möglichkeiten zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Feinkörnigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik durch Zusatz von die Sinterung fördernden Substanzen sind sehr beschränkt. Zwar läßt sich so die Dichtsinter Temperatur auch von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Submikrometerpulvern noch deutlich senken (Xue u. Chen, J. Am. Ceram. Soc., 74(1991), S.2011-2013), die erreichte Festigkeit ist jedoch meist gering (um  $400\text{ MPa}$ ), und die dabei häufig entstehenden Korngrenzphasen bringen ungünstige Hochtemperatureigenschaften mit sich.

Hinsichtlich der Härte von so hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken ist zunächst der Einfluß der angewandten Prüfbelastung des Indenters zu berücksichtigen. Die Vickers-Härte von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist für ein- wie polykristallines Material in komplexer Weise von der Last abhängig (A. Krell, Kristall und Technik 15(1980) 12, 1467-74). Typisch ist folgendes Werkstoffverhalten:

- relativ geringer Lasteinfluß bei größerer Prüflast  $\geq 50\text{ N}$ ,
- sinkende Belastung erzeugt zunächst steigende Härtewerte,
- bei weiter reduzierter Prüflast  $< 1\text{ bis }5\text{ N}$  sinkt die Härte erneut.

Für die Härtemessung nach Knoop gilt Ähnliches, nur daß zwischen den zahlenmäßigen Ergebnissen bestimmte systematische Abweichungen bestehen.

## EP 0 678 489 A1

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Keramik und betrifft ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterprodukt und ein Verfahren zu seiner Herstellung, das z.B. als Humanimplantat, als Verschleißprodukt, als Schneidwerkzeug oder als Schleifmittel zur Anwendung kommen kann.

Die intensiven Bemühungen der letzten Jahre zur Herstellung monolithischer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik mit einer Gefügekorngröße unter  $2\text{ }\mu\text{m}$  und verbesserten mechanischen Eigenschaften erfolgten im wesentlichen auf zwei Wegen:

- Einsatz von möglichst feinkörnigen Submikrometer- bzw. Nanometer-Pulvern,
- Zusatz von Substanzen zur Senkung der Dichtsinter Temperatur.

Als Ausgangssubstanzen werden neben sehr feinkörnigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern auch hochdisperse Übergangstonerden und Al-Oxidhydroxide eingesetzt, letztere generell in Kombination mit die  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung fördernden Keimbildnern.

Die sehr feinkörnigen Ausgangssubstanzen haben zwar die erwünschte hohe Sinteraktivität, bringen aber wegen ihres schlechten Verdichtungsverhaltens gleichzeitig erhebliche Probleme bei der Formgebung mit sich.

Das bisher überwiegend angewandte kostengünstige uniaxiale Trockenpressen führt zu unzureichender Grunddichte bzw. Dichteinhomogenitäten im Formkörper und bei der Sinterung zu festigkeitsmindernden Defekten.

Aus den genannten Gründen werden andere Formgebungsverfahren, wie kaltsostatisches Pressen, Strangziehen, Druck- bzw. Zentrifugalschlickerguß oder Gelcasting angewandt.

Mittels Strangpressens von keramischen Massen aus Submikrometerpulvern und Sinterung bei  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gefügekorngröße von  $0,8\text{ }\mu\text{m}$  und eine Härte  $\text{HV}_{20} = 1920$  erzielt (Riedel, G. u.a., Silicates Industriels (1989) 1/2, 29-35).

Bei sehr feinkörnigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern wird auch der Schlickerguß eingesetzt (Yeh u. Sacks, J. Am. Ceram. Soc. 71(1988), S.841-844), meist in Kombination mit der Druckfiltration (Lange u. Miller, Bull. Am. Ceram. Soc. 66(1987), S.1498-1504) oder einer Vakuum-Druckfiltration (Mizuta u.a., J. Am. Ceram. Soc. 75(1992), S.469-473).

Bei der Verarbeitung kolloidal-disperser Al-Oxidhydroxide oder von Übergangstonerden werden bevorzugt die Sol-Gel-Technik bzw. Gelcasting angewandt. Der Verdichtungsprozeß bei der Sinterung läßt sich durch den Zusatz von Keimen (vorzugsweise  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) fördern (Kumagai u. Messing, J. Am. Ceram. Soc. 67(1984), S.C230). Ein besonderes Problem der über Sol-Gel-Technik hergestellten Formkörper besteht aber in deren starker Rißanfälligkeit beim Trocknen und Sintern, so daß es äußerst schwierig ist, rißfreie Formkörper im cm-Maßstab und größer herzustellen; selbst mittels Sol-Gel-Technologie erzeugte und gesinterte Schleifkörner einer Größe von nur  $0,1 - 1\text{ mm}$  enthalten oft Defekte, z.B. in Form von  $0,5 - 50\text{ }\mu\text{m}$  großen porösen Gefügebereichen.

Sevinctav u.a. (3.th Euro-Ceramics, Vol.1, 1993, S.687-690) nehmen die Formgebung von mit  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  versetztem Böhmitgel über eine sehr zeitaufwendige Druckfiltration (Filtrationsdauer 12h) vor und erhalten bei einer Sinter Temperatur von  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  rißfreie Scheiben von ca.  $2\text{ cm}$  Durchmesser und  $> 99\%$  der theoretischen Dichte sowie einer mittleren Gefügekorngröße von  $2\text{ }\mu\text{m}$ , ohne jedoch Angaben zur Härte und Festigkeit zu machen.

Heißpressen und heißisostatisches Nachverdichten gesinterner feinstkörniger  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{AlOOH}$ -Pulver bringt meist ein sehr starkes Kornwachstum mit sich (Mizuta u.a., J. Am. Ceram. Soc. 75(1992), S.469-473), so daß Gefüge mit Korngrößen  $> 2\text{ }\mu\text{m}$  entstehen, was die Erzielung einer hohen Härte verhindert.

Die Möglichkeiten zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Feinkörnigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik durch Zusatz von die Sinterung fördernden Substanzen sind sehr beschränkt. Zwar läßt sich so die Dichtsinter Temperatur auch von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Submikrometerpulvern noch deutlich senken (Xue u. Chen, J. Am. Ceram. Soc., 74(1991), S.2011-2013), die erreichte Festigkeit ist jedoch meist gering (um  $400\text{ MPa}$ ), und die dabei häufig entstehenden Korngrenzenphasen bringen ungünstige Hochtemperatureigenschaften mit sich.

Hinsichtlich der Härte von so hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken ist zunächst der Einfluß der angewandten Prüfbelastung des Indenters zu berücksichtigen. Die Vickers-Härte von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist für ein- wie polykristallines Material in komplexer Weise von der Last abhängig (A. Krell, Kristall und Technik 15(1980) 12, 1467-74).

Typisch ist folgendes Werkstoffverhalten:

- relativ geringer Lasteinfluß bei größerer Prüflast  $\geq 50\text{ N}$ ,
- sinkende Belastung erzeugt zunächst steigende Härtewerte,
- bei weiter reduzierter Prüflast  $< 1\text{ bis }5\text{ N}$  sinkt die Härte erneut.

Für die Härtemessung nach Knoop gilt Ähnliches, nur daß zwischen den zahlenmäßigen Ergebnissen bestimmte systematische Abweichungen bestehen.

## EP 0 678 489 A1

Nach dem in der Literatur beschriebenen Stand der Technik für die mittels bekannter Verfahren hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken gilt die seit langem gesicherte Erkenntnis, daß unabhängig von der jeweiligen Prüflast eine Korngrößenreduzierung im Bereich von 2 - 0,2  $\mu\text{m}$  keine Härtesteigerung über die bekannten Obergrenzen von HV10 = 2000 (Kleinlasthärte) bzw. HV0,2 = 2500 (Mikrohärte) hinaus ermöglichen kann. Aus den dargelegten Gründen ist dabei ein Vergleich von Härteangaben der Literatur nur dann aussagekräftig, wenn die Lastabhängigkeit der Härte untersucht und die Prüfbedingungen dazu angegeben sind. Dies gilt insbesondere deshalb, weil der Einfluß der Prüflast selbst innerhalb einer Werkstoffgruppe, wie z.B. Sinterkorund, in Abhängigkeit von Dotierungen, Restporosität und vor allem vom Oberflächenzustand extrem unterschiedlich ist. Infolge der vielfältigen und nur selten spezifizierten Angaben im Stand der Technik schwanken die Angaben zum Korngrößeneinfluß auf die Mikrohärte und Kleinlast- oder Makrohärte in weiten Grenzen:

Mikrohärte HV (im Bereich HV0,1-HV0,5, d.h. im Bereich des möglichen Maximums der Härte-Last-Kurve)

- für Einkristalle: 2300 - 2700  
(A.G.Evans u.a., J. Am. Ceram. Soc. 59(1976)7/8, 371-372)
- 15 - für Sinterkorund mit  $D = 2 \mu\text{m}$   
bei relativer Dichte  $\rho \geq 99\%$ : 2000 - 2600  
(S.D.Skrovanek u.a., J. Am. Ceram. Soc. 62(1979)3/4, 215-216)
- für Sinterkorund-Schleifmittel mit  $D = 0,20-0,40 \mu\text{m}$ , mit  $\alpha$ -Keimen mittels Sol-Gel-Technik hergestellt,  
bei relativer Dichte  $\rho = 98 - 98,5\%$ : 1900 - 250 (R.Bauer, EP 168606)
- 20 - Vickers-Kleinlast- und Makrohärte (Prüflast  $\geq 10 \text{ N}$ )
  - für Einkristalle: 1400 - 1700  
(A.Krell, Kristall und Technik 15(1980)12, 1467-1476)
  - für Sinterkorund mit  $D = 2 \mu\text{m}$   
bei relativer Dichte  $\rho \geq 99\%$ : 1650 - 1850
- 25 - (A.Krell, Kristall und Technik 15(1980)12, 1467-1476)  
für Sinterkorundprodukte mit  $D = 0,45 \mu\text{m}$ , pulvertechnologisch oder auch mittels Sol-Gel-Technik mit  $\alpha$ -Keimen hergestellt,  
bei relativer Dichte  $\rho = 98 - 98,5\%$ : 1900 - 2000  
(G.Riedel u.a., Silicates Industriels (1989)1/2, 29-35)

30 Spezielle Untersuchungen von Skrovanek u.a. an nahezu vollständig dichten heißgepreßten Sinterkorunden mit abgestuft-abnehmender Korngröße zeigten einen Härteanstieg proportional  $D^{-1/2}$  nur bis in den Bereich von 3 - 4  $\mu\text{m}$ . Nach allgemeiner Auffassung ist dies durch die zunehmende Behinderung der Versetzungsbewegung in den kleineren Körnern bedingt. Weitere Korngrößenreduzierungen bis 1,7  $\mu\text{m}$  erbrachten jedoch keinen weiteren Anstieg der Härte; die Härte blieb in diesem Bereich kleiner Korngrößen konstant.

35 Der Nachteil der nach dem Stand der Technik bekannten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterprodukte besteht darin, daß keine hochgradig defektarmen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterprodukte mit hoher Härte bekannt und herstellbar sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, hochgradig defektarme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterprodukte mit hoher Härte anzugeben und herzustellen.

Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst.

40 Das erfindungsgemäße  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterprodukt mit 95 bis 100 Vol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und einer Vickers-Kleinlast-Härte  $\geq 2000$  bei einer Prüflast von  $10 \text{ N} \leq \text{Prüflast} \leq 100 \text{ N}$  (HV1 bis HV10), weist ein Gefüge mit einer mittleren Korngröße von  $\leq 1,5 \mu\text{m}$ , einer relativen Sinterdichte von  $\rho \geq 98,5\%$  und Inhomogenitäten mit einer Häufigkeit von  $< 5 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$  auf, wobei die Inhomogenitäten Risse und/oder poröse Gebiete entlang der Grenzen von Pulveraggregaten/Pulveragglomeraten und/oder nestartige Gefügebereiche auflockerer mit Poren durchsetzter Gefügestruktur und/oder Poren mit einem die doppelte Gefügekorngröße übersteigenden Durchmesser sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterproduktes mit 95 bis 100 Vol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und einer Vickers-Kleinlast-Härte  $\geq 2000$  bei einer Prüflast von  $10 \text{ N} \leq \text{Prüflast} \leq 100 \text{ N}$  (HV1 bis HV10) wird aus Ausgangsstoffen ein zunächst ungesintertes Vorprodukt hergestellt mit einer relativen Dichte von  $\rho \geq 55\%$  und mit dem Verdichtungsprozeß beim Sintern lokal heterogenisierender Inhomogenitäten nur in Form einzelner voneinander isolierter Defekte mit einer Häufigkeit von  $< 5 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ , wobei die Inhomogenitäten Risse und/oder Gebiete erhöhter Porosität entlang der Grenzen von Pulveraggregaten/Pulveragglomeraten sind.

50 Dieses Vorprodukt wird anschließend getrocknet und gesintert. Vorteilhafterweise wird als Ausgangspulver ein  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver mit einer mittleren Korngröße  $d_{50} \leq 0,3 \mu\text{m}$  und einer chemischen Reinheit von  $> 99,9\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingesetzt.

Übliche Dotierungen (wie z.B. Magnesium) zur Intensivierung des Verdichtungsprozesses sowie zur Beeinflussung der Gefügeentwicklung beim Sintern können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens

## EP 0 678 489 A1

zusätzlich zu den in den Ansprüchen 2 und 3 beschriebenen Maßnahmen vorgenommen werden.

Angesichts des umfangreichen bekannten Standes der Technik war es außerordentlich überraschend, daß Sinterprodukte mit einer Vickers-Kleinlast-Härte  $\geq 2000$  bei einer Prüflast von  $10 \text{ N} \leq \text{Prüflast} \leq 100 \text{ N}$  (HV1 bis HV10) angegeben und erzeugt werden konnten durch das Herstellen einer mittleren Korngröße im Gefüge von  $\leq 1,5 \mu\text{m}$  und einer relativen Sinterdichte von  $\rho \geq 98,5 \%$ .

Die Untersuchungen, wie auch der bekannte Stand der Technik haben ergeben, daß allein eine wie erfindungsgemäß genannte relative Sinterdichte in einem Sinterprodukt nicht ausreichend für eine höhere Härte ist. Erst die Kombination einer Gefügekorngröße  $\leq 1,5 \mu\text{m}$  mit einer relativen Sinterdichte  $\rho \geq 98,5 \%$  und mit dem Auftreten von maximal  $5 \times 10^{+10} \text{ m}^{-2}$  Inhomogenitäten im ungesinterten Vorprodukt und im fertigen Sinterprodukt führen zu dieser höheren Vickers-Kleinlast-Härte.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist charakteristisch, daß durch die Kombination einer hohen mittleren integralen Dichte des ungesinterten "grünen" Vorproduktes mit einer hohen Homogenität im mikroskopischen lokalen Aufbau eine außerordentliche Senkung der für die erforderliche relative Sinterdichte  $\geq 98,5 \%$  notwendigen Sintertemperatur ermöglicht wird. Diese Verbindung von niedriger Sintertemperatur und hoher resultierender Dichte ist die Voraussetzung für die Erzeugung von gleichermaßen hochdichten wie auch feinkörnigen Sintergefügen mit Korngrößen von  $\leq 1,5 \mu\text{m}$ , vorzugsweise sogar  $\leq 0,8 \mu\text{m}$ .

Ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß es für in der keramischen Industrie verbreitete Technologien nutzbar ist, welche auf diese Weise die Herstellung auch größerer hochgradig defektarmer Formkörper mit hoher Härte ermöglichen.

Die erfindungsgemäßen Sinterkörper können mit den in der keramischen Industrie verbreiteten und vorhandenen Technologien unter Beachtung des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden. Sowohl Schlickertechnologien als auch Sol-Gel-Techniken sind verwendbar.

Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen erläutert. Im Beispiel 1 ist die beste Ausführungsform angegeben.

## Beispiel 1

150 g  $\alpha$ -Tonerde Taimicron TM-DAR ( $d_{50} = 0,19 \mu\text{m}$ , BET =  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ ) werden mittels eines Rührwerkes in einer wäßrigen Lösung aus 120 ml destilliertem Wasser, 9 ml 10%-ige Polyvinylalkohol-Lösung und 3 ml Glycerin 30 min dispergiert.

Die Dispersion wird anschließend in einer Labor-Rührwerkskugelmühle mit YTZP-Mahlgarnitur 1 h bei einer Rührerdrehzahl von 1000 U/min gemahlen und homogenisiert und danach einer Gefriertrocknung unterzogen.

Der auf eine Restfeuchte von  $< 2 \%$  gefriergetrocknete Versatz wird durch ein  $300 \mu\text{m}$ -Sieb gestrichen und bei 30 MPa uniaxial zu einem Formkörper vorverdichtet. Der Formkörper wird anschließend in einer dünnen elastischen Hülle kaltisostatisch bei 700 MPa verpreßt. Die erreichte relative Dichte beträgt 61,0 % der theoretischen Dichte.

Der Formkörper wird bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet, bei  $800^\circ\text{C}$  in Luft vorgebrannt (Aufheizrate  $0,3 \text{ K/min}$ , 1 h Haltezeit bei  $800^\circ\text{C}$ ) und anschließend in Luft bei  $1400^\circ\text{C}$  drucklos gesintert (Aufheizrate  $2 \text{ K/min}$ , Haltezeit 2 h bei Sintertemperatur, Ofenabkühlung).

Defekte im Sinterprodukt treten ausschließlich in Form einzelner Poren der Größe  $1 - 30 \mu\text{m}$  mit einer geringen Häufigkeit von  $8,5 \times 10^{+7} \text{ m}^{-2}$  auf.

Die Eigenschaftsuntersuchungen sind an geschliffenen Biegebruchstäben (Diamantschleitscheibe 40/50  $\mu\text{m}$ /Naßschliff/Zustellung 0,01-0,02 mm) aus dem Formkörper durchgeführt worden, was insbesondere für die Ermittlung applikationsbezogener Härte Daten sinnvoll ist, da im technischen Einsatz fast ausschließlich geschliffene Teile verwendet werden.

Im Vergleich sind Härte werte für polierte Oberflächen angegeben.

Die Dichte ist mittels der Auftriebsmethode bestimmt worden.

Die Korngrößencharakterisierung erfolgte als Linienschnittanalyse an polierten und thermisch geätzten Flächen (Korngröße =  $1,56 \times$  mittlere Sehnenlänge).

Folgende Eigenschaftswerte wurden ermittelt:

## EP 0 678 489 A1

Dichte:		3,941 g/cm <sup>3</sup> (absolut) 98,9 % (relativ)
mittlere Gefügekorngröße:		0,65 µm
Härte	HV10:	2258 ± 101
	HV3:	2514 ± 124
	HV1:	3055 ± 208
Härte der polierten Oberfläche HV10:		2055 ± 94
Bruchfestigkeit: (3-Pkt-Biegung)		653 ± 32 MPa.

Eine Bewertung des Ergebnisses kann durch Gegenüberstellung mit 99 % dichten, durch heißisostatisches Pressen hergestellten geschliffenen Vergleichs-Biegebruchstäben aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 35 Vol-% TiC mit einer mittleren Gefügekorngröße von 1,7 µm erfolgen.

Für diese Vergleichsproben sind folgende Werte ermittelt worden:

Härte	HV10:	2290 ± 76
	HV3:	2386 ± 173
	HV1:	2510 ± 182

Die erfindungsgemäßen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sinterkörper, die durch druckloses Sintern an Luft hergestellt worden sind, zeigen eine Härte, welche das Niveau heißisostatisch gepreßter Composite mit hohem Hartstoffanteil erreicht und sogar übersteigt.

## Beispiel 2

In 80 ml destilliertem Wasser, das mit 1n HNO<sub>3</sub> auf pH = 5 eingestellt wurde, werden unter Rühren 200 g einer mittels Zentrifugalklassierung aus der α-Tonerde Taimicron TM-DAR gewonnenen Kornfraktion < 0,2 µm (d<sub>50</sub> = 0,12 µm) eingebracht, wobei der pH-Wert laufend auf 5 nachgestellt wird.

Die Suspension wird danach noch 1 h mittels Rührwerk und gleichzeitiger Ultraschallbehandlung intensiv dispergiert, über ein 30 µm-Sieb abgesiebt und in einer Druckfiltrationszelle über einem 0,1 µm-Membranfilter bei 3,5 MPa zu Scheiben von 60 mm Durchmesser und 6 mm Dicke verpreßt.

Die Formkörper werden über 3 Tage schrittweise zwischen 20 und 80 °C auf eine Restfeuchte von 2 bis 3 % getrocknet und danach in elastischen Hüllen bei 700 MPa kaltsostatisch nachverdichtet und nochmals 5 h bei 80 °C getrocknet, was zu einer relativen Dichte von 60,2 % der theoretischen Dichte führt.

Die Formkörper werden dann bei 800 °C in Luft vorgebrannt (Aufheizrate 0,3 K/min, 1 h Haltezeit bei 800 °C) und bei 1350 °C drucklos gesintert (Aufheizrate 2 K/min, 2 h Haltezeit bei Sintertemperatur, Ofenabkühlung).

Keramographische Untersuchungen zeigten nur vereinzelte kleine Poren der Größe 1 - 5 µm mit einer Häufigkeit von 3 x 10<sup>-9</sup> m<sup>-2</sup>.

Die Probenpräparation und -charakterisierung erfolgte wie in Beispiel 1.

Folgende Eigenschaftswerte wurden ermittelt:

Dichte:	3,940 g/cm <sup>3</sup> (absolut) 98,8 % (relativ)
mittlere Gefügekorngröße:	0,40 µm
Härte HV10:	2286 ± 74

## Beispiel 3

Zu einem Gemisch aus 80 ml destilliertem Wasser, 3,7 ml Dispergierhilfsmittel Dolapix CE64 und 18,5 ml Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung (enthaltend 1,18 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O) werden unter Rühren 370 g α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver der Sorte Taimicron TM-DAR zugemischt.

Die Suspension wird danach noch 1 h mittels Rührwerk und gleichzeitiger Ultraschallbehandlung intensiv dispergiert, über ein 30 µm-Sieb abgesiebt und in einer Druckfiltrationszelle über einem 0,1 µm-Membranfilter bei 3,5 MPa zu Scheiben von 60 mm Durchmesser und 6 mm Dicke verpreßt.

## EP 0 678 489 A1

Die Formkörper werden über 3 Tage schrittweise zwischen 20 und 110 °C getrocknet, was zu einer relativen Dichte von 61,5 % führt. Die Formkörper werden dann bei 800 °C in Luft vorgebrannt (Aufheizrate 0,3 K/min, 1 h Haltezeit bei 800 °C) und bei 1275 °C drucklos an Luft gesintert (Aufheizrate 2 K/min, 2 h Haltezeit bei Sintertemperatur, Ofenabkühlung).

Die keramographische Analyse des Sinterproduktes zeigt einzelne Poren mit einer Häufigkeit von  $2 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$  und zusätzlich nestartige Porenansammlungen mit einer Häufigkeit von  $7 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ ; die typische Größe dieser porösen Gebiete beträgt 3 bis 50 µm.

Die Probenpräparation und -charakterisierung erfolgte wie im Beispiel 1.  
Es wurden folgende Eigenschaftswerte ermittelt:

Dichte:	3,947 g/cm <sup>3</sup> (absolut) 99,0 % (relativ)
mittlere Gefügekorngröße:	0,76 µm
Härte HV10:	2362 ± 85
Härte der polierten Oberfläche:	
Härte HV10:	2105 ± 57

## Patentansprüche

1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterprodukt mit 95 bis 100 Vol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und einer Vickers-Kleinlast-Härte  $\geq 2000$  bei einer Prüflast von 10 N  $\leq$  Prüflast  $\leq$  100 N (HV1 bis HV10), dadurch gekennzeichnet, daß das Sinterprodukt ein Gefüge mit einer mittleren Korngröße von  $\leq 1,5 \text{ µm}$ , mit einer relativen Sinterdichte von  $\rho \geq 98,5 \%$  und mit Inhomogenitäten mit einer Häufigkeit von  $< 5 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$  aufweist, wobei die Inhomogenitäten Risse und/oder poröse Gebiete entlang der Grenzen von Pulveraggregaten/Pulveragglomeraten und/oder nestartige Gefügebereiche aufgelockerter mit Poren durchsetzter Gefügestruktur und/oder Poren mit einem die doppelte Gefügekorngröße übersteigenden Durchmesser sind.
2. Verfahren zur Herstellung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterproduktes mit 95 bis 100 Vol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und einer Vickers-Kleinlast-Härte  $\geq 2000$  bei einer Prüflast von 10 N  $\leq$  Prüflast  $\leq$  100 N (HV1 bis HV10), dadurch gekennzeichnet, daß aus Ausgangsstoffen ein zunächst ungesintertes Vorprodukt mit einer relativen Dichte von  $\rho \geq 55 \%$  und mit den Verdichtungsprozeß beim Sintern lokal heterogenisierenden Inhomogenitäten nur in Form einzelner voneinander isolierter Defekte mit einer Häufigkeit von  $< 5 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ , wobei die Inhomogenitäten Risse und/oder Gebiete erhöhter Porosität entlang der Grenzen von Pulveraggregaten/Pulveragglomeraten sind, hergestellt wird, welches anschließend getrocknet und gesintert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangspulver ein  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver mit einer mittleren Korngröße  $d_{50} \leq 0,3 \text{ µm}$  und einer chemischen Reinheit von  $> 99,9 \%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingesetzt wird.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 10 6040

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 519 159 (HULS AG) * Ansprüche; Beispiele *	1-3	C04B35/111 C04B35/64
X	EP-A-0 408 771 (SHOWA DENKO KK) * Ansprüche; Beispiele 1-4 *	1-3	
A	EP-A-0 406 847 (LONZA AG) * das ganze Dokument *	1-3	
A	DE-A-33 34 098 (KENNECOTT CORP.) * Seite 10, Zeile 25 - Zeile 33 * * Seite 17, Zeile 1 - Zeile 9 * * Ansprüche; Beispiele *	1-3	
A	RICHARD J. BROOK 'CONCISE ENCYCLOPAEDIA OF ADVANCED CERAMIC MATERIALS', PERGAMON PRESS * Seite 304 - Seite 305; Tabellen 1-4 *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C04B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Forschungsmann DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 2. September 1994	Prüfer Harbron, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Abmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument A: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur			